

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 août 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/070521 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 53/62, 53/14, 53/34, 53/75, 53/78, 53/84

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003209

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2004 (10.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0315209 23 décembre 2003 (23.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **TOULHOAT, Hervé** [FR/FR]; 6, sente des Naquettes, F-95220 Herblay (FR). **ROPITAL, François** [FR/FR]; 125, rue Pierre Brossolette, F-92500 Rueil Malmaison Cedex (FR). **DUVAL, Sébastien** [FR/FR]; 7 bis, rue du Rochard, F-53600 Evron (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CARBON SEQUESTRATION IN THE FORM OF A MINERAL IN WHICH CARBON HAS A +3 DEGREE OF OXYDATION

(54) Titre : PROCEDE DE SEQUESTRATION DE CARBONE SOUS LA FORME D'UN MINERAL DANS LEQUEL LE CARBONE EST AU DEGRE D'OXYDATION +3

(57) Abstract: The inventive method for sequestering carbon exhausted in atmosphere in the form of CO₂ consists in a) concentrating CO₂ in a liquid phase, b) electrically reducing said CO₂ into a compound, in an aprotic medium, when the carbon passes to a +3 degree of oxydation in the form of an oxalic or formic acid, c) if necessary, in re-extracting said oxalic or formic acid in a liquid phase and in d) in mineralising by reaction with an M element compound, thereby obtaining a stable compound whose C/M atomic ratio is roughly equal to 2/1.

(57) Abrégé : Un procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de CO₂ comprend : a) une étape de concentration du CO₂ en phase liquide ; b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ; c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et d) une étape de minéralisation par réaction avec un composé d'un élément M aboutissant à un composé stable où le rapport atomique CIM est d'environ 2/1.



WO 2005/070521 A1

PROCÉDÉ DE SÉQUESTRATION DE CARBONE SOUS LA FORME D'UN MINÉRAL DANS LEQUEL LE CARBONE EST AU DEGRÉ D'OXYDATION +3

L'invention concerne un procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de CO_2 .

ART ANTÉRIEUR

La réduction électrochimique du CO_2 a été étudiée par de nombreux chercheurs, depuis le souhait de son utilisation comme source très large d'approvisionnement en carbone jusqu'aux tentatives de son utilisation comme source d'énergie sous forme méthane.

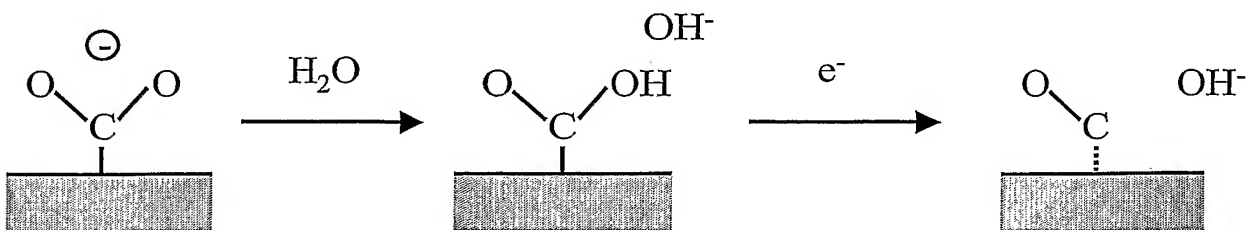
Des études sur l'électro-réduction du CO_2 ont débuté au milieu des années 1960. Elles montrent que les changements d'une part du milieu, selon qu'il est aprotique ou non, et d'autre part de l'électrode, selon que l'intermédiaire radicalaire carbonyle a des interactions avec la surface, conduisent à la formation de différents constituants dont : le monoxyde de carbone, l'acide formique, le méthane et éthane, des alcools tels que méthanol, éthanol et propanol, ainsi que de l'acide oxalique voire glycolique.

Ainsi, les réactions d'électro-réduction du CO_2 sur des électrodes en cuivre en milieu carbonate de potassium donnent des rendement de l'ordre de 30 % en méthane.

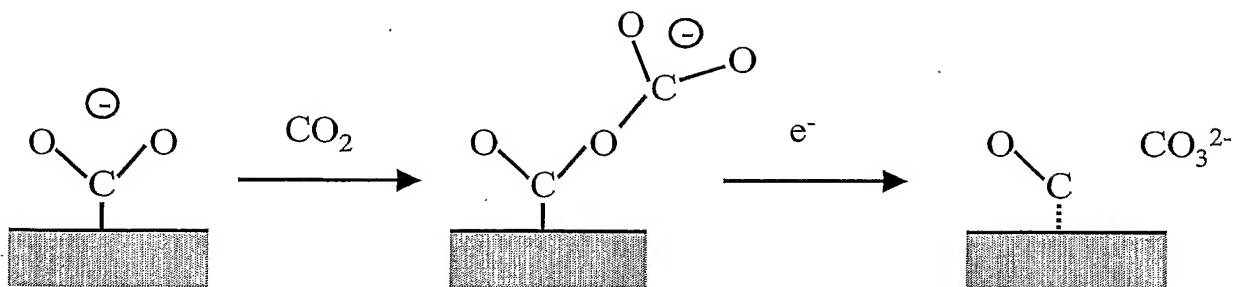
On connaît les études qui ont permis d'identifier les produits préférentiellement obtenus pour des milieux plus ou moins aqueux et pour des natures d'électrode différentes.

Premier cas : le radical CO_2^- est adsorbé sur l'électrode

Milieu aqueux (électrode Au, Ag, Cu ou Zn) : on forme du monoxyde de carbone



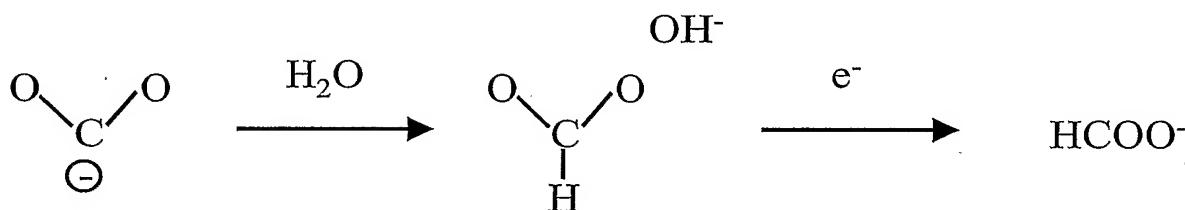
Milieux non-aqueux (électrode Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn ou In) : on forme du carbonate



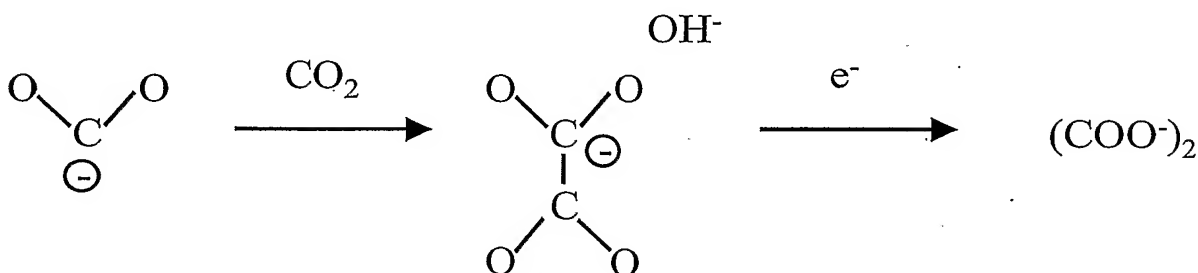
Second cas : le radical CO_2^- n'est pas adsorbé sur l'électrode

Milieu aqueux (électrode Cd, Sn, In, Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide formique

5



Milieux non-aqueux (électrode Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide oxalique



10 Dans ce contexte, des expériences ont également été menées sur du CO_2 en phase gaz sur des perovskites, qui conduisent préférentiellement à des alcools.

On connaît également les travaux de captation du CO_2 par des solvants organiques, lesquels permettent *in fine* de produire le CO_2 sous forme liquide. Ce CO_2 est ensuite injecté au fond des océans ou préférentiellement dans des cavités souterraines. Cependant, la durabilité de ces stockages a un caractère incertain sur des périodes très longues.

15

DESCRIPTION DE L'INVENTION

On a maintenant découvert un nouveau procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de CO₂ qui permet notamment une séquestration de carbone à coût énergétique modéré et convient tout particulièrement pour limiter l'émission à l'atmosphère de gaz à effet de serre consécutive à la combustion d'hydrocarbures fossiles.

Le procédé de séquestration selon l'invention comprend :

- a) une étape de concentration du CO₂ en phase liquide ;
- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
- c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction avec un composé d'un élément M aboutissant à un composé stable ou le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.

Les étapes successives du procédé de l'invention sont décrites plus en détail ci-après.

L'étape de concentration en phase liquide (a) peut être réalisée selon plusieurs méthodes.

Une première méthode (i) consiste en la liquéfaction du CO₂ réalisée selon les procédés classiques de captation du CO₂. Le CO₂ liquide est alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.

Une autre voie (ii) consiste à absorber le CO₂ dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. On peut citer comme exemple l'acétonitrile.

Selon une autre voie (iii), on envisage l'absorption du CO₂ dans un liquide ionique aprotique (ou « sel fondu ») non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. Un liquide ionique particulièrement approprié est l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, représenté par la formule [BMIM]⁺ PF₆⁻.

Encore une autre voie (iv) consiste à absorber le CO₂ dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

Une autre méthode (v) consiste en l'absorption du CO₂ sous forme hydratée, dans un solvant par exemple aqueux, activée par voie enzymatique.

5 L'enzyme activant l'hydratation est en général l'anhydrase carbonique. Dans ce cas, la solution obtenue peut ensuite être recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine tel que défini en iii) ci-dessus.

10 La solution aqueuse obtenue dans une méthode d'absorption telle que définie en (iv) ou (v) ci-dessus peut encore être recyclée vers un procédé de liquéfaction tel que défini en (i) ci-dessus.

Par ailleurs, les solutions aqueuses telles qu'obtenues par des procédés tels que définis en iii) ou iv) ci-dessus sont en général transférées en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.

15 Selon la méthode mise en œuvre pour réaliser la première étape de concentration en phase liquide du procédé de l'invention, la phase liquide obtenue consistera en du CO₂ liquide ou en une solution de CO₂ ou d'acide carbonique dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées ou dans un liquide ionique non-aqueux (« sel fondu ») plus ou
20 moins miscible à l'eau.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste en une électro-réduction du CO₂ ou de l'acide carbonique concentré en phase liquide (degré d'oxydation +4) en un composé où le carbone est au degré d'oxydation +3. Elle est conduite dans la phase liquide obtenue à l'étape précédente, en général à pH
25 compris entre 3 et 10, de préférence compris entre 3 et 7 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène. L'anode peut être constituée par exemple de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.

Par cette électro-réduction, on forme l'ion oxalique (sous forme d'acide
30 oxalique ou d'oxalate) ou l'ion formique (sous forme d'acide formique ou de formiate).

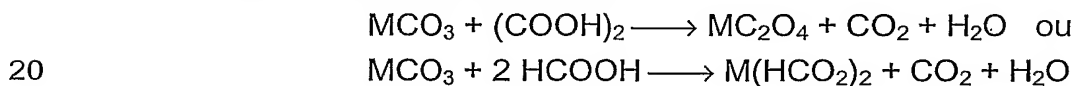
L'étape (b) d'électro-réduction est, le cas échéant, conduite dans le CO₂ liquide sous pression.

L'étape (b) d'électro-réduction peut en outre être conduite dans le stockage de CO₂ souterrain, dans lequel le CO₂ liquide aura été injecté, le cas échéant

5 La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce
10 cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide
15 formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de CO₂ par C₂O₄.



Le CO₂ ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2.
25 C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite CaC₂O₄.H₂O.

30 Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé *ex situ* ou *in situ* dans la roche calcaire ou magnésienne.

Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue ; elle est en fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

EXEMPLES

Exemple 1

Le CO₂ liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO₂ liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO₂/H₂O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm². Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe⁺. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO₂ à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO₂ sous forme minérale.

Exemple 2

Le CO₂ liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm^2 . Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe^+ . La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du CO_2 , qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de CO_2 par voie minérale. Le CO_2 libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

Exemple 3

Du CO_2 est absorbé par de l'eau en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de $0,1 \text{ mol/l}$.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm^2 . Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe^+ . La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO_2 à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO_2 sous forme minérale.

Exemple 4

Du CO_2 est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule $[\text{BMIM}]^+ \text{PF}_6^-$.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de $0,1 \text{ mol/l}$.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm^2 . Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe^+ . La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO_2 à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Le liquide ionique saturé en CO_2 est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

5 La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO_2 sous forme minérale.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - a) une étape de concentration du CO₂ en phase liquide ;
 - 5 b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
 - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
 - 10 d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du CO₂, le CO₂ liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO₂ dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO₂ dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO₂ dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du CO_2 sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électro-réduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le CO_2 liquide sous pression.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le CO₂ liquide est injecté dans un stockage de CO₂ souterrain.
19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de CO₂ souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 10 21. Procédé selon la revendication 19 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC₂O₄.H₂O.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003209

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/62 B01D53/14 B01D53/34 B01D53/75 B01D53/78 B01D53/84 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 3 720 591 A (SKARLOS L) 13 March 1973 (1973-03-13) column 3, line 65 - column 4, line 16; claims 1-5,10 | 1,4,6, 16,17 |
| A | US 4 160 816 A (BLOOM ALLEN ET AL) 10 July 1979 (1979-07-10) the whole document | |
| A | DE 23 01 032 A (DECHEMA) 25 July 1974 (1974-07-25) the whole document | |
| A | US 2002/029574 A1 (YOSHIOKA TAKESHI) 14 March 2002 (2002-03-14) the whole document | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 4 May 2005 | | 19/05/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Gruber, M |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/003209

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3720591 | A | 13-03-1973 | BE 791653 A1 | 21-05-1973 |
| | | | DE 2250522 A1 | 12-07-1973 |
| | | | FR 2165883 A1 | 10-08-1973 |
| | | | GB 1382518 A | 05-02-1975 |
| | | | IT 971321 B | 30-04-1974 |
| | | | JP 48075513 A | 11-10-1973 |
| | | | NL 7216305 A | 02-07-1973 |
| US 4160816 | A | 10-07-1979 | DE 2851225 A1 | 07-06-1979 |
| | | | FR 2410684 A1 | 29-06-1979 |
| | | | GB 2009239 A , B | 13-06-1979 |
| | | | JP 1353503 C | 11-12-1986 |
| | | | JP 54095508 A | 28-07-1979 |
| | | | JP 61022036 B | 29-05-1986 |
| DE 2301032 | A | 25-07-1974 | DE 2301032 A1 | 25-07-1974 |
| US 2002029574 | A1 | 14-03-2002 | JP 2002085958 A | 26-03-2002 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR2004/003209

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01D53/62 B01D53/14 B01D53/34 B01D53/75 B01D53/78 B01D53/84 | | |
|---|---|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01D | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | US 3 720 591 A (SKARLOS L) 13 mars 1973 (1973-03-13) colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 16; revendications 1-5,10 ----- | 1,4,6, 16,17 |
| A | US 4 160 816 A (BLOOM ALLEN ET AL) 10 juillet 1979 (1979-07-10) le document en entier ----- | |
| A | DE 23 01 032 A (DECHEMA) 25 juillet 1974 (1974-07-25) le document en entier ----- | |
| A | US 2002/029574 A1 (YOSHIOKA TAKESHI) 14 mars 2002 (2002-03-14) le document en entier ----- | |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 mai 2005 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/05/2005 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Gruber, M |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR2004/003209

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 3720591 | A | 13-03-1973 | BE 791653 A1 | 21-05-1973 |
| | | | DE 2250522 A1 | 12-07-1973 |
| | | | FR 2165883 A1 | 10-08-1973 |
| | | | GB 1382518 A | 05-02-1975 |
| | | | IT 971321 B | 30-04-1974 |
| | | | JP 48075513 A | 11-10-1973 |
| | | | NL 7216305 A | 02-07-1973 |
| US 4160816 | A | 10-07-1979 | DE 2851225 A1 | 07-06-1979 |
| | | | FR 2410684 A1 | 29-06-1979 |
| | | | GB 2009239 A , B | 13-06-1979 |
| | | | JP 1353503 C | 11-12-1986 |
| | | | JP 54095508 A | 28-07-1979 |
| | | | JP 61022036 B | 29-05-1986 |
| DE 2301032 | A | 25-07-1974 | DE 2301032 A1 | 25-07-1974 |
| US 2002029574 | A1 | 14-03-2002 | JP 2002085958 A | 26-03-2002 |